

21.10.2004



EPO4/11896

REC'D 22 NOV 2004

WIPO PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

12 JUIL. 2004

Fait à Paris, le

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



INSTITUT

NATIONAL DE

LA PROPRIÉTÉ

INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 1/2

DB 540 e 1 / 210502

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

Anne-Claire HONORE
KODAK INDUSTRIE
Département Brevets
CRT - Zone Industrielle
71102 CHALON-SUR-SAONE Cedex

5 NOV 2003 Réservé à l'INPI

RENUIS DES PTEES
DATE 69 INPI LYON
LIEU 0312953

N° D'ENREGISTREMENT
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE
PAR L'INPI 5 NOV. 2003

Vos références pour ce dossier
(facultatif) 86018

Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie
2. NATURE DE LA DEMANDE Cocher l'une des 4 cases suivantes		
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> N° _____ Date _____
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____
3. TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
MATERIAU DESTINE A LA FORMATION D'IMAGES PAR IMPRESSION PAR JET D'ENCRE		

4. DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		<input type="checkbox"/> Pays ou organisation Date _____ N° <input type="checkbox"/> Pays ou organisation Date _____ N° <input type="checkbox"/> Pays ou organisation Date _____ N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»
5. DEMANDEUR (Cocher l'une des 2 cases)		
<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique		EASTMAN KODAK COMPANY
Nom ou dénomination sociale		EASTMAN KODAK COMPANY
Prénoms		
Forme juridique		
N° SIREN		_____
Code APE-NAF		343 State Street
Domicile ou siège	Rue	
	Code postal et ville	ROCHESTER, New York 14650-2201
	Pays	Etats-Unis d'Amérique
Nationalité		
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)
Adresse électronique (facultatif)		
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»		

Remplir impérativement la 2^{ème} page

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2**

ER2

REMETTEUR	5 NOV 2005	Réervé à l'INPI
DATE	69 INPI LYON	
LIEU	0312953	
N° D'ENREGISTREMENT		
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		

DB 540 W / 210502

1 MANDATAIRE																													
<table border="1"> <tr> <td>Nom</td> <td colspan="2">HONORE</td> </tr> <tr> <td>Prénom</td> <td colspan="2">Anne-Claire</td> </tr> <tr> <td>Cabinet ou Société</td> <td colspan="2">KODAK INDUSTRIE</td> </tr> <tr> <td>N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel</td> <td colspan="2">PG 9121</td> </tr> <tr> <td rowspan="3">Adresse</td> <td>Rue</td> <td>Département Brevets CRT - Zone Industrielle</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>7111021 CHALON-SUR-SAONE Cédex</td> </tr> <tr> <td>Pays</td> <td>FRANCE</td> </tr> <tr> <td>N° de téléphone (facultatif)</td> <td colspan="2">03 85 99 71 43</td> </tr> <tr> <td>N° de télécopie (facultatif)</td> <td colspan="2">03 85 99 10 11</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Adresse électronique (facultatif)</td> </tr> </table>		Nom	HONORE		Prénom	Anne-Claire		Cabinet ou Société	KODAK INDUSTRIE		N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	PG 9121		Adresse	Rue	Département Brevets CRT - Zone Industrielle	Code postal et ville	7111021 CHALON-SUR-SAONE Cédex	Pays	FRANCE	N° de téléphone (facultatif)	03 85 99 71 43		N° de télécopie (facultatif)	03 85 99 10 11		Adresse électronique (facultatif)		
Nom	HONORE																												
Prénom	Anne-Claire																												
Cabinet ou Société	KODAK INDUSTRIE																												
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	PG 9121																												
Adresse	Rue	Département Brevets CRT - Zone Industrielle																											
	Code postal et ville	7111021 CHALON-SUR-SAONE Cédex																											
	Pays	FRANCE																											
N° de téléphone (facultatif)	03 85 99 71 43																												
N° de télécopie (facultatif)	03 85 99 10 11																												
Adresse électronique (facultatif)																													
2 INVENTEUR(S) Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques																													
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'Inventeur(s)																													
3 RAPPORT DE RECHERCHE Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)																													
Établissement immédiat ou établissement différé <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>																													
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements) <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt																													
4 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenu antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG <input type="checkbox"/>																													
5 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS Cochez la case si la description contient une liste de séquences																													
Le support électronique de données est joint <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe																													

MATERIAU DESTINE A LA FORMATION D'IMAGES PAR IMPRESSION
PAR JET D'ENCRE

La présente invention concerne un matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre.

5 La photographie numérique est en plein essor depuis quelques années, le grand public disposant désormais d'appareils photographiques numériques performants et au coût raisonnable. On recherche donc à pouvoir réaliser des tirages photographiques à partir d'un simple ordinateur et de son imprimante, avec la meilleure qualité possible.

10 De nombreuses imprimantes, en particulier celles liées à la bureautique personnelle, utilisent la technique d'impression par jet d'encre. Il existe deux grandes familles de techniques d'impression par jet d'encre : le jet continu et la goutte à la demande.

15 Le jet continu est le système le plus simple. On force l'encre sous pression ($3 \cdot 10^5$ Pa) à passer à travers une ou plusieurs buses de sorte que l'encre se transforme en un flux de gouttelettes. Afin d'obtenir des tailles et des espaces entre gouttes les plus réguliers possibles, on envoie des impulsions de pression régulières au moyen par exemple d'un cristal piézo-électrique en contact avec l'encre alimenté en courant alternatif haute fréquence (jusqu'à 1 MHz). Pour que 20 l'on puisse imprimer un message à l'aide d'une buse unique, il faut que chaque goutte soit contrôlée et dirigée individuellement. Pour cela, on utilise l'électrostatique : on place une électrode autour du jet d'encre à l'endroit où les gouttes se forment. Le jet se charge par induction et chaque goutte porte désormais une charge dont la valeur dépend de la tension appliquée. Les gouttes passent ensuite entre deux plaques déflectrices chargées de signe opposé et suivent alors une direction donnée, l'amplitude du mouvement étant proportionnelle à la charge portée par chacune d'entre elles. Pour empêcher les autres gouttes d'atteindre le papier, on les laisse non chargées : ainsi, au lieu de se diriger vers le support elles continuent leur chemin sans être déviées et vont directement dans un réceptacle.

25 30 L'encre est alors filtrée et peut être réutilisée.

L'autre catégorie d'imprimante à jet d'encre est la goutte à la demande ("drop-on-demand" DOD). Elle constitue la base des imprimantes jet d'encre utilisées en bureautique. Avec cette méthode, la pression dans le bac à encre n'est pas maintenue constante mais est appliquée quand un caractère doit être formé. Dans un système largement répandu on trouve une rangée de 12 buses ouvertes, chacune d'entre elles étant activée par un cristal piézo-électrique. On donne à l'encre contenue dans la tête une impulsion : l'élément piézo est contracté par une tension électrique, qui provoque une diminution de volume, entraînant l'expulsion de la goutte par la buse. Quand l'élément reprend sa forme initiale, il pompe dans le réservoir l'encre nécessaire pour de nouvelles impressions. La rangée de buses est ainsi utilisée pour générer une matrice colonne, de sorte qu'aucune déflexion de goutte n'est nécessaire. Une variation de ce système consiste à remplacer les cristaux piézo-électriques par de petits éléments chauffants derrière chaque buse. Les gouttes sont éjectées à la suite de la formation de bulles de vapeur de solvant. L'augmentation de volume permet l'expulsion de la goutte. Enfin, il existe un système de jet d'encre à impulsion dans lequel l'encre est solide à température ambiante. La tête d'impression doit donc être chauffée pour que l'encre se liquéfie et puisse imprimer. Ceci permet un séchage rapide sur une gamme plus large de produits que les systèmes conventionnels.

Il existe à l'heure actuelle de nouvelles imprimantes "jet d'encre" capables de produire des images photographiques d'excellente qualité. Toutefois, elles ne peuvent pas fournir de bonnes épreuves si on utilise un papier d'impression de qualité médiocre. Le choix du papier d'impression est primordial pour la qualité d'image obtenue. Le papier d'impression doit réunir les propriétés suivantes: une image imprimée de grande qualité, un séchage rapide lors de l'impression, une bonne tenue des couleurs de l'image dans le temps, un aspect lisse et brillant et enfin une bonne tenue de la couleur d'impression.

Le papier d'impression est d'une manière générale constitué d'un support revêtu d'une ou plusieurs couches en fonction des propriétés recherchées. Il est possible par exemple d'appliquer sur un support une couche de primaire d'accrochage, une couche absorbante, une couche de fixation de l'encre et une couche protectrice ou une couche de surface pour assurer la brillance du matériau.

5 La couche absorbante absorbe la partie liquide de la composition d'encre aqueuse après création de l'image. L'élimination du liquide réduit le risque de migration de l'encre en surface. La couche de fixation de l'encre évite toute déperdition de l'encre dans les fibres de la base papier de manière à obtenir une bonne saturation des couleurs tout en évitant un excès d'encre qui favoriserait l'augmentation de la taille des points d'impression et diminuerait la qualité de l'image. La couche absorbante et la couche de fixation peuvent constituer une seule couche réceptrice d'encre assurant les deux fonctions. La couche protectrice est conçue de manière à assurer une protection contre les empreintes digitales et les traces de pression des rouleaux d'insertion des imprimantes. La couche réceptrice d'encre comprend habituellement un liant, un agent receveur et divers additifs. Le but de l'agent receveur est de fixer les colorants dans le papier d'impression. Les receveurs inorganiques les plus connus sont la silice colloïdale ou encore la boehmite. Par exemple, les demandes de brevet européen EP-A-976 571 et EP-A-1 162 076 décrivent des matériaux pour l'impression par jet d'encre dans lesquels la couche réceptrice d'encre contient comme receveurs inorganiques du LudoxTM CL (silice colloïdale) commercialisé par Grace Corporation ou du DispalTM (boehmite colloïdale) commercialisé par Sasol. La demande de brevet européen EP-A-1 184 193 décrit un papier d'impression comprenant un support poreux en polyester perméable à l'encre, et une couche réceptrice d'encre poreuse comprenant un liant, tel qu'un polymère hydrophile (alcool polyvinyle ou gélatine) et les receveurs inorganiques cités ci-dessus.

20

25

Cependant, les papiers d'impression comportant une couche réceptrice d'encre contenant de tels receveurs inorganiques peuvent présenter une mauvaise stabilité d'image au cours du temps qui se manifeste par une perte de

densité des couleurs. La couche réceptrice d'encre peut également diminuer la capacité d'adsorption du support poreux.

Pour répondre aux nouveaux besoins du marché en terme de qualité photographique, de vitesse d'impression et de stabilité des couleurs, il est 5 nécessaire de proposer un nouveau matériau destiné à l'impression par jet d'encre présentant les propriétés telles que définies ci-dessus et plus particulièrement une bonne qualité d'image se traduisant par une densité optique élevée, une bonne tenue des couleurs de l'image dans le temps, tout en gardant une vitesse de séchage élevée.

10 Dans ce but, le nouveau matériau selon la présente invention, destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre, comprend un support et au moins une couche réceptrice d'encre, et est caractérisé en ce que ledit support comprend une couche de base en polyester et une couche supérieure en polyester poreuse, perméable à l'encre, ladite couche supérieure en polyester comprenant une phase continue de polyester ayant une 15 vitesse d'absorption d'encre telle que le temps de séchage est inférieur à 10 secondes et une capacité d'absorption totale d'au moins $14 \text{ cm}^3/\text{m}^2$,

en ce que ladite couche réceptrice d'encre ne comprend pas de liant, et en ce que ladite couche réceptrice d'encre comprend au moins un 20 polymère d'aluminosilicate hybride susceptible d'être obtenu selon un procédé de préparation qui comprend les étapes suivantes:

a) on traite un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium dont le silicium porte à la fois des substituants hydrolysables et un substituant non hydrolysable, ou un précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables et de 25 composants de silicium comprenant un support ayant une densité optique élevée.

5

- b) on agite le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former le polymère d'aluminosilicate hybride; et
- c) on élimine du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b).

Dans toute la présente description, l'expression "substituant non hydrolysable" désigne un substituant qui ne se sépare pas de l'atome de silicium au cours du procédé et en particulier à l'occasion du traitement avec l'alcali aqueux. De tels substituants sont par exemple l'hydrogène, le fluor ou un groupe organique.

10 Au contraire l'expression "substituant hydrolysable" désigne un substituant éliminé par hydrolyse dans les mêmes conditions.

Dans ce qui suit, l'expression "alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium modifié" désigne un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium dans lequel l'atome d'aluminium ne porte que des substituants hydrolysables et l'atome de silicium porte à la fois des substituants hydrolysables et un substituant non hydrolysable.

De même, l'expression "précurseur mixte d'aluminium et de silicium modifié" désigne un précurseur obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables et de composés de silicium comportant un substituant non hydrolysable. C'est ce substituant non hydrolysable que l'on va retrouver dans le matériau polymère d'aluminosilicate hybride de la présente invention.

D'une manière plus générale, un composé "non modifié" est un composé qui ne comporte que des substituants hydrolysables et un composé "modifié" est un composé qui comporte un substituant non hydrolysable.

Le matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre selon la présente invention présente une qualité d'image, une tenue des couleurs dans le temps améliorés par rapport à des matériaux pour l'impression par jet d'encre existant sur le marché, ainsi qu'une bonne vitesse de séchage, quel que soit le type d'encre utilisé.

D'autres caractéristiques apparaîtront à la lecture de la description qui suit, faite en référence aux dessins dans lesquels:

la figure 1 représente le pourcentage de perte de densité des couleurs pour différents matériaux comparatifs et selon la présente invention exposés à l'ozone, et

les figures 2 et 3 représentent le volume de goutte en fonction du temps pour mesurer la vitesse de séchage des matériaux selon l'invention.

Le matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre selon la présente invention comprend tout d'abord un support. Ce support comprend une couche de base en polyester et une couche supérieure en polyester poreuse, perméable à l'encre. Un tel support est décrit dans la demande de brevet européen EP-A-1 112 858. Le support utilisé dans la présente invention peut être facilement fabriqué sur les machines pour former des films en polyester disponibles sur le marché. Le support est de préférence préparé en une seule étape, la couche de base en polyester et la couche supérieure en polyester perméable à l'encre étant coextrudées, étirées et ainsi assemblées intimement durant la fabrication. Le procédé de fabrication en une seule étape conduit à une réduction des coûts de fabrication. Le support utilisé dans l'invention présente une absorption rapide de l'encre ainsi qu'une capacité d'absorption élevée, qui permet une impression rapide et un temps de séchage court. Le support utilisé dans la présente invention a l'apparence et le toucher d'un papier, ce qui est recherché par le consommateur, est résistant à l'humidité et présente une résistance élevée au déchirement et à la déformation.

La couche de base en polyester fournit la rigidité au support utilisé dans l'invention ainsi que l'intégrité physique de la couche supérieure perméable poreuse coextrudée.

La couche de base en polyester et de la couche supérieure perméable

coextrudée sont préparées par un procédé de fabrication connu.

recherchée du matériau. Cependant, l'épaisseur de la couche supérieure en polyester est ajustée à la capacité d'absorption totale du matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre. Une épaisseur d'au moins 28.0 μm est nécessaire pour obtenir une capacité d'absorption totale de $14 \text{ cm}^3/\text{m}^2$.

5 La couche supérieure en polyester perméable à l'encre comprend de préférence des pores qui sont interconnectés ou ouverts. Ce type de structure améliore la vitesse d'absorption de l'encre en permettant la mise en jeu des effets de capillarité. La couche supérieure en polyester comprend une matrice ou phase continue de polyester ayant une vitesse d'absorption d'encre telle que le temps de séchage est inférieur à 10 secondes. Le temps de séchage est mesuré en imprimant 10 une ligne de couleur sur la couche supérieure avec une imprimante à jet d'encre HP 722 en utilisant une cartouche d'encre à base de colorant HP standard (HP # C1823A), avec un couchage de $14 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ environ.

15 Le temps de séchage est mesuré en superposant une feuille de papier ordinaire sur la ligne imprimée immédiatement après l'impression et en pressant la feuille de papier avec un rouleau. Si une ligne imprimée est transférée sur la feuille de papier, la longueur L de la ligne transférée peut être utilisée pour estimer le temps de séchage t_D en utilisant un vitesse de transport linéaire connue S de l'imprimante selon la formule

20

$$t_D = \frac{L}{S}$$

Selon un mode de réalisation préféré, la vitesse d'absorption de l'encre est telle que le temps de séchage mesuré est inférieure à 1 seconde.

25 L'épaisseur de la couche supérieure en polyester doit être telle qu'au moins 14.0 cm^3 d'encre sont absorbés par 1 m^2 . L'épaisseur réelle peut être déterminée en utilisant la formule $t = 14.0/v$ où v est la fraction de volume poreux définie comme étant le rapport de l'épaisseur poreuse moins l'épaisseur non poreuse sur l'épaisseur poreuse. L'épaisseur non poreuse est définie comme étant l'épaisseur dans laquelle on estime qu'il n'est pas apparu de pores.

30

Le polyester utilisé dans la couche supérieure doit avoir une température de transition vitreuse comprise entre 50°C et 150°C , de préférence

comprise entre 60°C et 100°C, doit être étirable et doit avoir une viscosité inhérente d'au moins 0.5 dl/g, de préférence entre 0.6 et 0.9 dl/g. Les polyesters appropriés comprennent ceux obtenus à partir d'acides dicarboxyliques aromatiques, aliphatiques, ou cycloaliphatiques, comprenant 4-20 atomes de carbone et de glycols aliphatiques ou alicycliques comprenant 2-24 atomes de carbone. Les exemples d'acides dicarboxyliques appropriés comprennent les acides téraphthalique, isophthalique, phthalique, naphtalène-dicarboxylique, succinique, glutarique, adipique, azélaïque, sébacique, fumarique, maléique, itaconique, 1,4-cyclohexane-dicarboxylique, les sels de sodium des sulfonique isophthalique acides, et les 5 mélanges de ceux-ci. Les exemples de glycols appropriés comprennent l'éthylène glycol, le propylène glycol, le butanediol, le pentanediol, l'hexanediol, le 1,4-cyclohexane-diméthanol, le diéthylène glycol, d'autres polyéthylène glycols et les mélanges de ceux-ci. De tels polyesters sont bien connus de la technique et peuvent 10 être fabriqués selon les techniques connues par exemple celles décrites dans les brevets U.S. 2,465,319 et 2,901,466. Les polymères préférés pour la matrice ou la phase continue de la couche supérieure sont ceux qui présentent des unités de répétition provenant de l'acide téraphthalique ou de l'acide naphtalène-dicarboxylique et d'au moins un glycol choisi parmi l'éthylène glycol, le 1,4-butanediol, et le 1,4-cyclohexanediméthanol. Le poly(éthylène téraphthalate), qui peut 15 être modifié par de petites quantités d'autres monomères, est particulièrement préféré.

20

Les pores dans la couche supérieure en polyester perméable à l'encre peuvent être obtenus en utilisant des microbilles agissant comme des agents de porosité pendant la fabrication du support. De telles microbilles peuvent être 25 des charges inorganiques ou des composés organiques polymérisables. La taille de particule des microbilles est comprise entre 0.01 et 50.0 μm , de préférence

~~comprise entre 0.1 et 10 μm . La taille des particules peut être déterminée~~

~~par la mesure de la surface spécifique de la particule, par la mesure de la~~

~~taille de la particule, par la mesure de la densité de la particule, ou par la mesure de la~~

microbilles comprennent la silice, l'alumine, le carbonate de calcium et le sulfate de baryum. Les composés organiques appropriés pour la formation de microbilles comprennent les polystyrènes, les polyamines, les fluoropolymères, le poly(méthylméthacrylate), le poly(butyl acrylate), les polycarbonates, et les 5 polyoléfines.

Un procédé de préparation du support utilisé dans la présente invention est décrit dans la demande de brevet EP-A-1 112 858.

Les microbilles de la couche supérieure sont au moins partiellement entourées par du vide formant les pores interconnectés ou ouverts de ladite couche. 10 Le vide entourant les microbilles se forme lorsque la matrice ou phase continue est étirée comme cela est expliqué dans la demande de brevet EP-A-1 112 858.

Le support peut être revêtu d'un papier laminé sur le côté de la couche de base de polyester non utilisé opposé à la couche supérieure en polyester. 15 Dans ce cas la couche de base peut être mince, le papier fournissant la rigidité suffisante.

Dans un autre mode de réalisation, le support peut également comprendre une couche inférieure perméable, adjacente à la couche de base de polyester du côté opposé à la couche supérieure de polyester perméable à l'encre. 20 Cette couche inférieure peut être réalisée avec les mêmes composés que la couche supérieure perméable décrite ci-dessus.

Le matériau selon l'invention comprend ensuite au moins une couche réceptrice d'encre. Cette couche réceptrice d'encre se caractérise en ce qu'elle ne comprend pas de liant susceptible de diminuer la capacité d'absorption du support poreux. Les liants utilisés traditionnellement dans les couches 25 réceptrices d'encre sont des polymères hydrophiles tel que l'alcool polyvinyle, le poly(vinyl pyrrolidone), la gélatine, les éthers de cellulose, les poly(oxazolines), poly(vinylacétamides), poly(acétate de vinyl/vinyl alcool) partiellement hydrolysés, poly(acide acrylique), poly(acrylamide), les polyesters et polystyrènes sulfonés ou phosphatés, la caséine, zéine, albumine, chitine, dextrane, pectine, dérivés du 30 collagène, agar-agar, guar, carraghenane, tragacanthe, xanthane et autres. Le liant peut correspondre également à un polymère hydrophobe, tel que le poly(styrène-

co-butadiène), un latex de polyuréthane, un latex de polyester, le poly(n-butyle acrylate), le poly(n-butyle méthacrylate), le poly(2-éthylhexyle acrylate), un copolymère d'acrylate de n-butyle et d'acrylate d'éthyle, un copolymère d'acétate de vinyle et d'acrylate de n-butyle, etc.

5 Selon la présente invention, la couche réceptrice d'encre comprend, comme agent receveur, au moins un polymère d'aluminosilicate hybride susceptible d'être obtenu selon un procédé de préparation qui comprend les étapes suivantes:

10 a) on traite un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium dont le silicium porte à la fois des substituants hydrolysables et un substituant non hydrolysable, ou un précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables et de composés de silicium comportant un substituant non hydrolysable, avec un alcali aqueux, en présence de groupes silanol, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6 et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3;

15 b) on agite le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former le polymère d'aluminosilicate hybride; et

20 c) on élimine du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b).

25 Selon un mode de réalisation du procédé selon la présente invention, le précurseur mixte d'aluminium et de silicium modifié est formé *in situ* en mélangeant en milieu aqueux (i) un composé choisi dans le groupe constitué

Le radical alcoxyde du composé d'aluminium ou du composé de silicium modifié ou non contient de préférence de 1 à 5 atomes de carbone, tel que méthoxyde, éthoxyde, n-propoxyde, i-propoxyde.

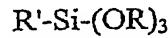
De préférence, on utilise un sel d'aluminium, tel qu'un halogénure (par exemple chlorure ou bromure), un perhalogénate, un sulfate, un nitrate, un phosphate ou un carboxylate. Un halogénure d'aluminium, tel que le chlorure, est particulièrement préféré.

De préférence, les composés de silicium sont utilisés sous la forme d'alcoxydes.

On peut utiliser un seul alcoxyde de silicium non modifié ou un mélange d'alcoxydes de silicium non modifiés, ou un seul chloroalcoxyde de silicium non modifié ou un mélange de chloroalcoxydes de silicium non modifiés, ou un mélange d'alcoxydes et de chloroalcoxydes de silicium non modifiés. De même, on peut utiliser un seul alcoxyde de silicium modifié ou un mélange d'alcoxydes de silicium modifiés, ou un seul chloroalcoxyde de silicium modifié ou un mélange de chloroalcoxydes de silicium modifiés, ou un mélange d'alcoxydes et de chloroalcoxydes de silicium modifiés.

De préférence, on réalise un mélange (i) d'un halogénure d'aluminium et (ii) d'un mélange comprenant au moins un alcoxyde de silicium non modifié et au moins un alcoxyde de silicium modifié.

Un alcoxyde de silicium non modifié peut être représenté par la formule Si-(OR)_4 , et un alcoxyde de silicium modifié peut être représenté par la formule



où R représente un groupe alkyle comprenant 1 à 5 atomes de carbone R' représente H, F, ou un groupe alkyle ou alcényle linéaire ou ramifié, substitué ou non, comprenant 1 à 8 atomes de carbone, par exemple un groupe méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle, 3-chloropropyle, ou un groupe vinyle.

De préférence, l'alcoxyde de silicium non modifié est l'orthosilicate de tétraméthyle ou de tétraéthyle, et l'alcoxyde de silicium modifié est le méthyltriéthoxysilane ou le vinyltriéthoxysilane.

Le rapport alcoxyde de silicium non modifié/alcoxyde de silicium modifié est compris entre 0,1 et 10 en moles de silicium, et est de préférence voisin de 1.

Dans la pratique, on réalise tout d'abord le mélange alcoxyde de silicium non modifié/alcoxyde de silicium modifié, pur ou dilué dans un co-solvant tel qu'un alcool. Ledit alcool est de préférence de l'éthanol, utilisé en quantité suffisante pour obtenir un mélange limpide et homogène une fois les composés de silicium mélangés au composé d'aluminium. Puis, on ajoute ce mélange au sel d'aluminium en solution aqueuse, sous agitation, à température ordinaire entre 15°C et 35°C, de préférence entre 20°C et 25°C, jusqu'à obtenir un mélange limpide et homogène. On obtient ainsi un précurseur mixte d'aluminium et de silicium modifié. Le temps d'agitation varie entre 10 et 240 minutes, et est de préférence égal à 120 minutes.

Selon l'étape a) du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention, le précurseur ou un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium modifié est ensuite mis en contact avec un alcali aqueux, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6, et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3. Avantageusement, la concentration en aluminium est comprise entre $1,4 \times 10^{-2}$ et 0,3 mol/l et de manière encore plus préférée entre $4,3 \times 10^{-2}$ et 0,3 mol/l. De préférence, le rapport Al/Si molaire est compris entre 1 et 2.

De préférence, on utilise une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, de potassium, ou de lithium, de diéthylamine ou de triéthylamine d'une concentration comprise 0,5M et 3M, et de préférence égale à 3M. L'alcali peut également se trouver sous forme d'une solution hydroalcoolique.

Il faut également que le contact entre l'hydroxyde et le précurseur soit suffisamment

long pour assurer la formation d'un polymère hybride silicium-aluminium.

de verre ou de silice (laine de verre), qui présentent des groupes hydroxy superficiels. Lorsque le volume de liquide à traiter devient important, il peut être souhaitable d'augmenter la quantité de billes. Le diamètre des billes peut être compris entre 0,2 et 5 mm et de préférence entre 1 et 3 mm. Pour simplifier la 5 mise en oeuvre du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate hybride utilisé dans la présente invention, la préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium peut également s'effectuer en présence de groupes silanol, par exemple en faisant circuler le mélange sur un lit de billes de verre.

Après l'ajout de l'alcali, l'étape b) du procédé de préparation du 10 polymère d'aluminosilicate hybride utilisé dans la présente invention consiste à agiter le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former ledit polymère d'aluminosilicate hybride.

Ensuite, l'étape c) du procédé de préparation du polymère 15 d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention consiste à éliminer du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b), tels que les ions résiduels provenant essentiellement de l'alcali utilisé lors de l'étape a). L'élimination des ions résiduels peut s'effectuer par lavage par séditions successives ou par diafiltration. Le polymère d'aluminosilicate hybride résultant de 20 l'étape c) peut ensuite être concentré par centrifugation ou par nanofiltration. L'introduction de substituants non hydrolysables, tels que des fonctions organiques, permet de donner par exemple un caractère organophile aux polymères d'aluminosilicates hybrides obtenus.

Dans un premier mode de mise en oeuvre du procédé de préparation 25 du polymère d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention, on ajoute lors de l'étape a) une quantité d'alcali de manière à avoir un rapport molaire alcali/Al sensiblement égal à 2,3. Le pH est dans ce cas maintenu entre 4 et 5, et de préférence entre 4,2 et 4,3. On applique ensuite l'étape b) telle que décrite ci-dessus. On obtient ainsi le polymère d'aluminosilicate hybride utilisé dans la 30 présente invention sous forme de dispersion. L'étape c) pour éliminer les ions

résiduels peut alors s'effectuer par diafiltration, suivie d'une concentration par nanofiltration.

Dans un deuxième mode de mise en oeuvre du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate hybride utilisé dans la présente invention, on ajoute lors de l'étape a) une quantité d'alcali de manière à avoir un rapport molaire alcali/Al sensiblement égal à 3. On applique ensuite l'étape b) telle que décrite ci-dessus. On obtient ainsi le polymère d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention sous forme de suspension. L'étape c) pour éliminer les ions résiduels peut alors s'effectuer par diafiltration, suivie d'une concentration par nanofiltration, le polymère d'aluminosilicate hybride ayant été au préalable redispersé par ajout d'acide, tel que l'acide chlorhydrique ou l'acide acétique ou un mélange des deux.

Dans un troisième mode de mise en oeuvre, le procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention comprend une étape d) supplémentaire, après l'étape b) et avant l'étape c). Ladite étape d) consiste à ajouter en quelques minutes une quantité supplémentaire d'alcali aqueux pour atteindre le rapport molaire alcali/Al égal à 3 si ce rapport n'a pas déjà été atteint au cours de l'étape a). On obtient ainsi le polymère d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention sous forme de suspension. L'étape c) pour éliminer les ions résiduels peut alors s'effectuer par diafiltration, suivie d'une concentration par nanofiltration, le polymère d'aluminosilicate hybride ayant été au préalable redispersé par ajout d'acide chlorhydrique. L'étape c) peut également s'effectuer par lavage à l'eau osmosée par séditions successives, suivie d'une concentration par centrifugation.

Le polymère d'aluminosilicate hybride utile dans la présente invention résultant de l'étape c) suivie d'une concentration, se présente sous la forme d'un solide ayant un rapport molaire Al/Na égale au moins à 1,0.

$250 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$, une bande large et intense située à $359 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$, un épaulement situé à $407 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$, et une bande large située à $501 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$, ainsi que les bandes correspondant au substituant non hydrolysable du silicium, les bandes liées au substituant non hydrolysable du silicium pouvant se juxtaposer aux autres bandes.

5 Le spectre Raman est réalisé sur le polymère d'aluminosilicate hybride obtenu après l'étape b) et avant l'étape c) et lyophilisé.

La couche réceptrice d'encre comprend au moins 5% en poids de polymère d'aluminosilicate hybride par rapport au poids total de la couche réceptrice d'encre à l'état sec.

10 La composition destinée à être appliquée sur le support pour constituer la couche réceptrice d'encre du matériau selon l'invention est réalisée en diluant le polymère d'aluminosilicate utilisé dans la présente invention dans de l'eau pour ajuster sa viscosité et faciliter son enduction. La composition se présente alors sous la forme d'une solution aqueuse ou d'une dispersion contenant 15 tous les composants nécessaires. Lorsque le polymère d'aluminosilicate hybride tel que décrit ci-dessus est utilisé pour la préparation de la composition sous la forme de poudre, cette poudre doit être très fine.

20 La composition peut comprendre également un surfactant pour améliorer ses propriétés d'enduction. La composition peut être appliquée sur le support selon n'importe quel procédé d'enduction approprié, tel que l'enduction à lame d'air, au couteau, au rouleau, au rideau ou par trempage. La composition est appliquée avec une épaisseur comprise approximativement entre 4 et 200 μm à l'état humide. Il est possible de prévoir au dos du support revêtu de la couche réceptrice d'encre, une couche antistatique ou anti enroulement.

25 Le matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre selon l'invention peut comprendre, en plus de la couche réceptrice d'encre décrite ci-dessus, d'autres couches ayant une autre fonction, disposées au-dessus ou au-dessous de ladite couche réceptrice d'encre. La couche réceptrice d'encre ainsi que les autres couches peuvent comprendre tous les autres additifs connus de l'homme du métier pour améliorer les propriétés de l'image obtenue, tels que des

absorbeurs de rayons UV, des azurants optiques, des antioxydants, des plastifiants, etc...

La couche réceptrice d'encre utile dans la présente invention présente une épaisseur comprise généralement entre 0,5 μm et 50 μm à l'état sec.

5 Le matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre comprenant un support polyester poreux et une telle couche réceptrice d'encre présente une qualité d'image et une tenue des couleurs dans le temps améliorées tout en gardant une bonne vitesse de séchage. Il peut être utilisé pour tout type d'imprimante à jet d'encre ainsi que pour toutes les encres développées 10 pour cette technologie. Ces encres sont des compositions liquides comprenant un solvant, des colorants ou des pigments, des humectants, etc. Le solvant peut être de l'eau uniquement ou un mélange d'eau avec d'autre solvants miscibles dans l'eau, tels que des alcools polyhydriques. Les colorants utilisés sont généralement directement solubles dans l'eau ou sont des colorants de type acide.

15 Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

1) Préparation du support

Un support comprenant 3 couches de polyester (une couche centrale imperméable, 20 une couche inférieure et une couche supérieure perméables à l'encre) est préparé de la façon suivante:

Les composés utilisés sont:

- 1) une résine de poly(éthylène téréphthalate) (PET) (Indice de viscosité IV = 0.70 dl/g) pour la couche centrale
- 25 2) un mélange composite pour les couches inférieure et supérieure constitué de 29% en poids d'une résine de polyester amorphe, PETG 6763B (IV = 0.75 dl/g)

La préparation de la couche centrale est effectuée par la méthode suivante:

de granulation. Le matériau extrudé est passé dans un bain d'eau et transformé en granulés.

Les deux résines en trois couches sont séchées à 65°C et alimentées par deux extrudeuses à vis de plastification dans une filière de coextrusion à multicanaux 5 pour produire un écoulement fondu à trois couches qui est rapidement trempé sur un cylindre de trempe après sa sortie de la filière. En réglant les débits des extrudeuses, il est possible d'ajuster le rapport d'épaisseur des couches dans la feuille extrudée. Dans ce cas, le rapport d'épaisseur des trois couches est ajusté à 1:6:1, l'épaisseur des deux couches extérieures étant de 250 µm environ. La feuille 10 extrudée est une première fois orientée dans le sens machine par un étirement selon un rapport de 3.3 et à une température de 110°C.

Le support orienté est ensuite étiré dans le sens transversal dans une section 15 d'étirage selon un rapport de 3.3 et à une température de 100°C. Dans cet exemple, on n'applique pas de thermofixation. L'épaisseur totale finale du film est de 200 µm, les couches perméables inférieure et supérieure ayant chacune une épaisseur de 50 µm, et les couches du support étant intimement liées. L'étirement des couches hétérogènes inférieure et supérieure crée des micropores interconnectés 20 autour des billes dures de PMMA réticulé, rendant ainsi les couches opaques (blanches), très poreuses et perméables. La couche centrale en PET est imperméable et a gardé sa clarté naturelle.

2) Préparation de différents aluminosilicates

Synthèse n° 1

A 75 l d'eau osmosée on ajoute 15,46 moles d'AlCl₃, 6H₂O. On 25 ajoute 3,5 Kg de bille de verre de 2mm. Séparément, on prépare un mélange d'orthosilicate de tétraéthyle et de méthyltriéthoxysilane en quantité correspondant à 4,29 moles de silicium et de manière à avoir un rapport orthosilicate de tétraéthyle/méthyltriéthoxysilane égal à 1 en moles de silicium. On ajoute ce mélange à la solution de chlorure d'aluminium. On agite le mélange obtenu. 30 L'opération de préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium modifié dure 20 minutes. Ensuite, selon l'étape a) du procédé de préparation du polymère

d'aluminosilicate hybride, on ajoute 46,39 moles de NaOH 0,6M en 30 minutes. La concentration en aluminium est égale à 0,1 mol/l, le rapport molaire Al/Si est égal à 3,6 et le rapport alcali/Al est égal à 3. Le milieu réactionnel se trouble. Selon l'étape b) du procédé de préparation, on agite le mélange pendant 15 minutes. On obtient le polymère d'aluminosilicate hybride sous forme de suspension. L'étape c) du procédé selon l'invention consiste à ajouter 690,3 g de HCl 37%, et à agiter 30 minutes pour obtenir un milieu limpide. On obtient ainsi le polymère d'aluminosilicate hybride utilisé dans la présente invention sous forme de dispersion. On effectue ensuite une préconcentration d'un facteur 3 par nanofiltration, puis une diafiltration sur une membrane de nanofiltration NF 2540 de Filmtec (surface de 6 m²) pour éliminer les sels de sodium jusqu'à obtenir un taux Al/Na supérieur à 100. On concentre le rétentat issu de la diafiltration par nanofiltration jusqu'à obtenir un gel contenant environ 21 % en poids de polymère d'aluminosilicate hybride utilisé dans la présente invention.

Synthèse n° 2

A 100 l d'eau osmosée on ajoute 4,53 moles d' AlCl_3 , 6 H_2O .
Séparément, on prépare un mélange d'orthosilicate de tétraéthyle et de méthyltriéthoxysilane en quantité correspondant à 2,52 moles de silicium et de manière à avoir un rapport orthosilicate de tétraéthyle/méthyltriéthoxysilane égal à 1 en moles de silicium. On ajoute ce mélange à la solution de chlorure d'aluminium. On agite le mélange obtenu et on le fait circuler simultanément au travers d'un lit formé de 1 kg de billes de verre de 2 mm de diamètre au moyen d'une pompe ayant un débit de 8 l/min. L'opération de préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium modifié dure 120 minutes. Ensuite, selon l'étape iii) du procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate hybride, on ajoute 10,5 moles de Na_2SiO_4 à la solution de silicium. La solution est alors chauffée à 100 °C pendant 120 minutes.

d'aluminosilicate hybride utilisé dans la présente invention sous forme de dispersion. L'étape c) du procédé selon l'invention consiste à effectuer une préconcentration d'un facteur 3 par nanofiltration, puis une diafiltration sur une membrane de nanofiltration NF 2540 de Filmtec (surface de 6 m²) pour éliminer les sels de sodium jusqu'à obtenir un taux Al/Na supérieur à 100. On concentre le rétentat issu de la diafiltration par nanofiltration jusqu'à obtenir un gel contenant environ 19.3% en poids de polymère d'aluminosilicate hybride utilisé dans la présente invention.

10 3) Exemples de matériaux destinés à l'impression par jet d'encre avec des encres à base de colorants

a) Préparation des compositions destinées à être appliquées sur le support pour constituer une couche réceptrice d'encre par couchage

15 On utilise comme agent receveur le polymère d'aluminosilicate préparé selon la synthèse n°1 et comme agent tensioactif le Glycidol surfactant 10G (CAS 68072-38-8) dilué à 10% commercialisé par Arch Chemical Inc.

La composition est obtenue en mélangeant:

20 15,8 g d'eau
4 g d'agent receveur (à 21%)
0.2 g Glycidol surfactant 10G

Lorsque l'agent receveur est sous forme de poudre, il est nécessaire de broyer finement les particules au préalable.

25 b) Préparation par couchage des matériaux destinés à la formation d'images par impression par jet d'encre

Pour cela, on place sur un enducteur le support obtenu au paragraphe 1 maintenu sur l'enducteur par dépression. On enduit ce support d'une composition telle que préparée selon le paragraphe 3a) au moyen d'un filmographe de 25 µm d'épaisseur. Puis, on laisse sécher pendant 1 nuit à l'air ambiant (21°C).

30 Le matériau obtenu correspond à l'exemple 1.

L'exemple comparatif 2 correspond au support de polyester poreux seul.

c)Préparation des compositions destinées à être appliquées sur le support pour constituer une couche réceptrice d'encre par trempage

5 On utilise comme agent receveur le polymère d'aluminosilicate préparé selon la synthèse n°1 et comme agent tensioactif le Glycidol surfactant 10G.

La composition est obtenue en mélangeant:

10 agent receveur (à 21%): 50 parts
Glycidol surfactant 10G: 0,1 parts
eau: 49,9 parts

d) Préparation par trempage d'un matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre

15 Pour cela, on utilise une bande du support obtenu au paragraphe 1 de dimensions 8x4cm, que l'on trempe pendant 10 secondes dans la composition telle que préparée selon le paragraphe 3c). Puis la bande est séchée à température ambiante pendant 1 nuit (21°C).

Le matériau selon l'invention ainsi obtenu correspond à l'exemple 3.

20 e) Evaluation de la tenue des couleurs au cours du temps

Pour évaluer la tenue des couleurs au cours du temps, on réalise pour chaque matériau obtenu un test d'altération des couleurs par exposition à l'ozone. Pour cela, on imprime, sur chaque matériau, des mires composées de 25 quatre couleurs, noir, jaune, cyan et magenta en utilisant une imprimante KODAK PPM 200 et l'encre associée. Les mires sont analysées au moyen d'un spectromètre de couleur ChromaMasterTM et leur tenue est évaluée par rapport à

La figure 1 représente le pourcentage de perte de densité observé pour la densité originale maximum pour les quatre couleurs de la mire au bout de trois semaines pour les exemples 1 à 3. Les lettres K, C, M, Y représentent respectivement les couleurs noire, cyan, magenta et jaune.

5 On remarque que les matériaux selon l'invention (Ex 1 et 3) présentent une tenue des couleurs dans le temps supérieure à celle observée pour le support polyester poreux seul (Ex 5).

f) Mesure de la vitesse de séchage

10 Pour évaluer la vitesse de séchage, on utilise un appareil PISA décrit dans l'article Spreading and Imbibition of Liquid Droplets on Porous Surfaces, Langmuir 2002, 18, 2980-2984, A. Clarke, T.D. Blake, K. Carruthers, A. Woodward. Cet appareil permet d'étudier le comportement de gouttes de liquide sur une surface poreuse en mesurant le volume de la goutte à la surface du 15 matériau poreux en fonction du temps.

La composition du liquide utilisé pour former les gouttes est proche de celle d'une encre ne comprenant pas de colorant.

Un exemple de composition du liquide pour former les gouttes est donné dans le tableau I ci-dessous:

20

Tableau I

Composent	% en poids dans H ₂ O
Glycérol	12.3
DEG	10.8
PEGMBE	10.7
TEA	0.6
pH	8.8

DEG : diéthylène glycol

PEGMBE = Poly(EthylèneGlycol) Monobutyl Ether

TEA = Triéthanolamine

25

La figure 2 représente en fonction du temps le volume d'une goutte de la composition liquide décrite dans le tableau I déposée sur un matériau correspondant aux exemples 1 et 2.

La figure 3 représente en fonction du temps le volume d'une goutte de la composition liquide décrite dans le tableau I déposée sur un matériau correspondant aux exemples 2 et 3.

On remarque que les matériaux selon l'invention (Exemples 1 et 3) 5 présente une évolution du volume de goutte en fonction du temps similaire au support polyester poreux ne comprenant pas d'agent receveur dans la couche réceptrice d'encre (Exemple 2). Le matériau selon l'invention présente donc la même vitesse de séchage qu'un support polyester poreux et présente également une bonne tenue des couleurs, contrairement à un support polyester poreux.

10

- 4) Exemples de matériaux destinés à l'impression par jet d'encre avec des encres à base de pigments
 - a)Préparation des compositions destinées à être appliquées sur le support pour constituer une couche réceptrice d'encre par couchage

15

On utilise comme agent receveur le polymère d'aluminosilicate préparé selon la synthèse n° 2 et comme agent tensioactif le Glycidol surfactant 10G.

La composition est obtenue en mélangeant:

20 Polymère d'aluminosilicate, synthèse n°2 (19,3%): 518 g
Glycidol surfactant 10G: 10 g
Eau: 472 g

25 Les différents composants sont mélangés ensemble sous agitation pendant 24 heures.

La préparation obtient une pâte épaisse qui devient la composition utilisée pour

l'impression.

épaisseur sèche de 2 μm environ. Puis, on laisse sécher 24 heures à l'air ambiant (21°C).

Le matériau obtenu correspond à l'exemple 4.

5 c) Préparation des compositions destinées à être appliquées sur le support pour constituer une couche réceptrice d'encre par trempage

On utilise la composition telle que préparée au paragraphe 4a).

d) Préparation par trempage d'un matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre
10 Pour cela, on utilise une bande du support obtenu au paragraphe 1 de dimensions 22x28 cm, que l'on trempe pendant 1 minute dans la composition telle que préparée selon le paragraphe 4a). Puis la bande est séchée à température ambiante pendant 24 heures (21°C).

15 Le matériau selon l'invention ainsi obtenu correspond à l'exemple 5.
Le support polyester poreux seul correspond à l'exemple 6.

e) Evaluation de la densité
20 Le support polyester poreux utilisé dans la présente invention présente de nombreux avantages pour les impressions par jet d'encre, notamment une capacité élevée d'absorption de l'encre, une résistance au cloquage et une bonne durabilité. Cependant, à cause de la taille des pores relativement importante (supérieure à 1 μm), l'encre peut pénétrer profondément dans le support entraînant une perte de densité imprimée. Les encres à base de pigments offrant une meilleure stabilité à la lumière que les encres à base de colorants, il est important 25 d'obtenir un matériau pour l'impression par jet d'encre à base de pigments qui présente de bonnes densités et une bonne qualité d'image.

30 Pour mesurer la densité imprimée, on imprime sur chaque matériau correspondant aux exemples 4, 5 et 6, des mires composées de quatre couleurs, noir, jaune, cyan et magenta en utilisant une imprimante grands formats Mutoh Falcon (Kodak 3038) et les encres à base de pigments associées Epson 9500, avec

les cartouches Noir T474, Jaune T475, Magenta T476 et Cyan T477 (100%). Les mires sont comprennent 100% des couleurs cyan, magenta, jaune et noire.

Les mires sont analysées au moyen d'un densitomètre X-Rite Modèle 820. Les résultats sont indiqués dans le tableau II ci-dessous.

5

Tableau II

Matériau	Densité cyan	Densité magenta	Densité jaune
Ex 4 (inv.)	1.15	1.25	0.99
Ex 5 (inv.)	1.05	1.17	0.97
Ex 6 (comp.)	0.83	0.77	0.76

Les résultats du tableau II montrent que les matériaux selon la présente invention permettent d'obtenir des densités plus élevées que le support polyester poreux seul. La couche réceptrice d'encre comprenant le polymère d'aluminosilicate utilisé dans la présente invention permet de retenir les pigments à la surface du matériau et empêche leur pénétration dans le support polyester poreux. Les matériaux selon l'invention permettent donc d'obtenir une meilleure qualité d'image pour des impressions par jet d'encre à base de pigments.

15

REVENDICATIONS

1 - Matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre, comprenant un support et au moins une couche réceptrice d'encre, caractérisé en ce que ledit support comprend une couche de base en polyester et une couche supérieure en polyester poreuse, perméable à l'encre, ladite couche supérieure en polyester comprenant une phase continue de polyester ayant une vitesse d'absorption d'encre telle que le temps de séchage est inférieur à 10 secondes et une capacité d'absorption totale d'au moins $14 \text{ cm}^3/\text{m}^2$, en ce que ladite couche réceptrice d'encre comprend au moins un polymère d'aluminosilicate hybride susceptible d'être obtenu selon un procédé de préparation qui comprend les étapes suivantes:

- on traite un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium dont le silicium porte à la fois des substituants hydrolysables et un substituant non hydrolysable, ou un précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables et de composés de silicium comportant un substituant non hydrolysable, avec un alcali aqueux, en présence de groupes silanol, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6 et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3;
- on agite le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former le polymère d'aluminosilicate hybride; et
- on élimine du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b), et en ce que la couche réceptrice d'encre ne contient pas de liant.

2 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alcali de l'étape a) pour préparer le polymère d'aluminosilicate hybride est choisi parmi le groupe

comportant l'hydroxyde de sodium, de potassium ou de lithium, la diéthylamine et la triéthylamine.

3 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en 5 aluminium utilisé pour préparer le polymère d'aluminosilicate hybride est maintenue entre $1,4 \times 10^{-2}$ et 0,3 mol/l.

4 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en 10 aluminium utilisé pour préparer le polymère d'aluminosilicate hybride est maintenue entre $4,3 \times 10^{-2}$ et 0,3 mol/l.

5 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit rapport molaire 15 alcali/Al pour préparer le polymère d'aluminosilicate hybride est sensiblement égal à 2,3.

6 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit rapport molaire alcali/Al pour préparer le polymère d'aluminosilicate hybride est sensiblement égal à 3.

20 7 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le procédé de préparation du polymère d'aluminosilicate hybride comprend, après l'étape b) et avant l'étape c), une étape d), selon laquelle on ajoute de l'alcali de manière à atteindre le rapport molaire alcali/Al égal à 3 si ce rapport n'a pas déjà été atteint au cours de l'étape a).

25 8 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit précurseur mixte

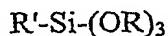
alcoxydes d'aluminium et les halogénoalcoxydes d'aluminium, (ii) d'au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les alcoxydes et les chloroalcoxydes de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables, et (iii) d'au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les 5 alcoxydes et les chloroalcoxydes de silicium comportant un substituant non hydrolysable.

9 - Matériau selon la revendication 8, caractérisé en ce que ledit précurseur mixte d'aluminium et de silicium est le produit résultant du mélange (i) d'un halogénure d'aluminium et (ii) d'un mélange comprenant au moins un alcoxyde de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables et au moins un alcoxyde de silicium comportant un substituant non hydrolysable. 10

10 - Matériau selon la revendication 9, caractérisé en ce que le rapport alcoxyde de 15 silicium ne comportant que des substituants hydrolysables/alcoxyde de silicium comportant un substituant non hydrolysable est compris entre 0,1 et 10 en moles de silicium.

11 - Matériau selon la revendication 10, dans lequel le rapport alcoxyde de 20 silicium ne comportant que des substituants hydrolysables/alcoxyde de silicium comportant un substituant non hydrolysable est égal à 1 en moles de silicium.

12 - Matériau selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, dans lequel 25 l'alcoxyde de silicium comportant un substituant non hydrolysable est représenté par la formule



30 où R représente un groupe alkyle comprenant 1 à 5 atomes de carbone

R' représente H, F, ou un groupe alkyle ou alcényle linéaire ou ramifié, substitué ou non, comprenant 1 à 8 atomes de carbone.

13 - Matériau selon la revendication 12, dans lequel R' représente un groupe

5 méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle, 3-chloropropyle, vinyle.

14 - Matériau selon la revendication 13, dans lequel ledit alcoxyde de silicium comportant un substituant non hydrolysable est le méthyltriéthoxysilane ou le vinyltriéthoxysilane.

10

15 - Matériau selon la revendication 9, dans lequel ledit alcoxyde de silicium ne comportant que des substituants hydrolysables est l'orthosilicate de tétraméthyle ou l'orthosilicate de tétraéthyle.

15

16 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite couche réceptrice d'encre comprend au moins 5% en poids de polymère d'aluminosilicate par rapport au poids total de la couche réceptrice sèche.

20

17 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite couche de base en polyester comprend du poly(éthylène téréphthalate).

25

18 - Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite phase continue de polyester de ladite couche supérieure en polyester comprend du poly(éthylène téréphthalate), du poly(éthylène-1,4-cyclohexylènediméthylène téréphthalate), ou un mélange de ceux-ci.

19 - 1 Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite phase

continue de polyester de ladite couche supérieure en polyester comprend du

poly(éthylène téréphthalate)

20 - Matériau selon la revendication 19, caractérisé en ce que ledit agent de porosité est choisi parmi le groupe comprenant les fluoropolymères, la silice, l'alumine, le sulfate de baryum, le carbonate de calcium, le polystyrène, le poly(méthacrylate de méthyle), les polycarbonates, et les polyoléfines.

5

21 - Matériau selon la revendication 19, caractérisé en ce que ledit agent de porosité a une taille comprise entre 0.1 et 10.0 μm .

22 - Matériau selon la revendication 19, caractérisé en ce que la couche supérieure de polyester perméable à l'encre comprend des pores interconnectés.

10

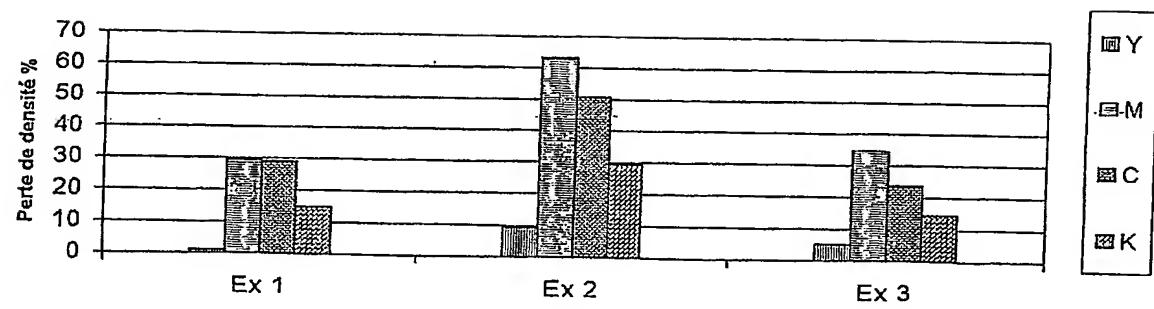


FIG. 1

2/3

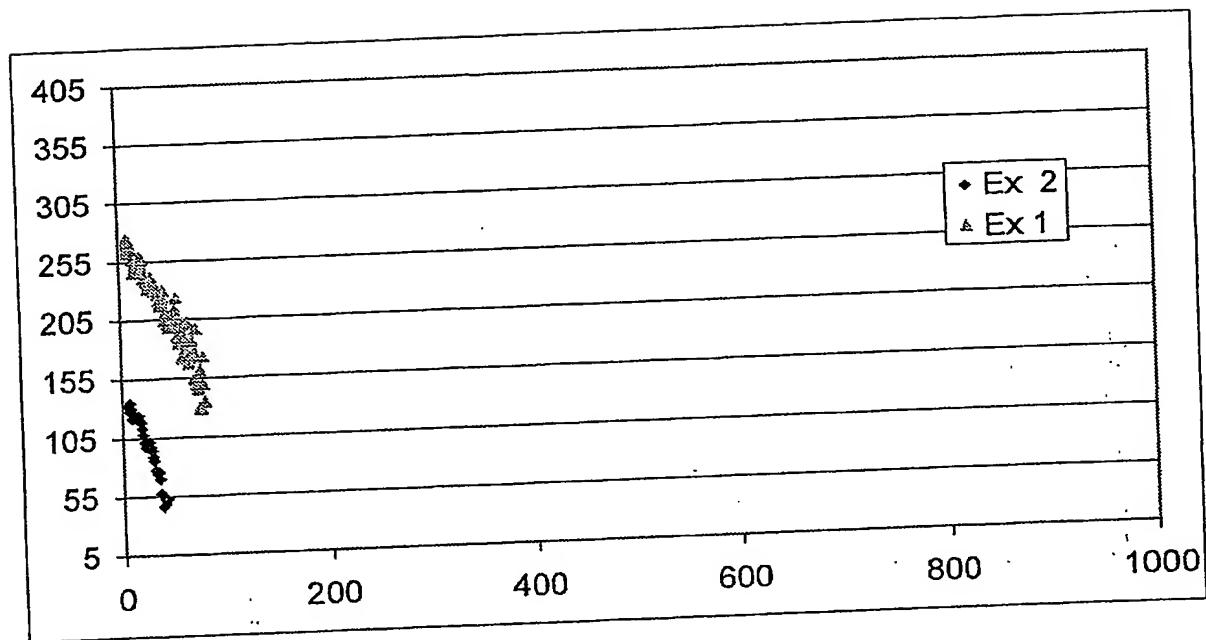


FIG. 2

3/3

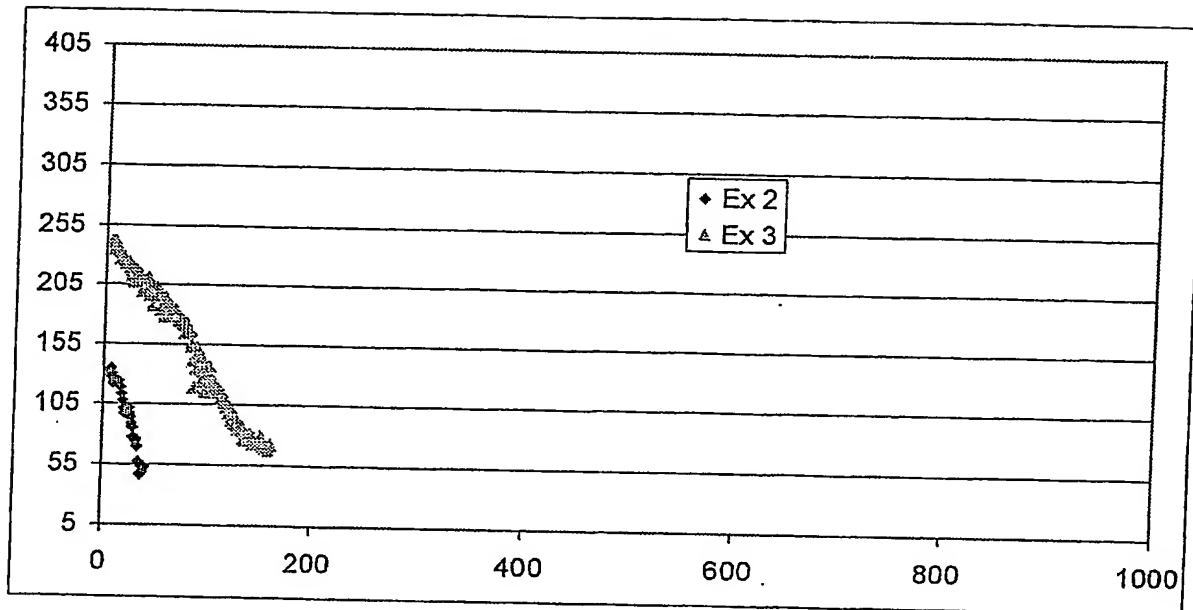


FIG. 3

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI


N° 11235*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../2... 

(À fournir dans le cas où les demandeurs et
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		86018
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0319953
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
MATERIAU DESTINE A LA FORMATION D'IMAGES PAR IMPRESSION PAR JET D'ENCRE		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
EASTMAN KODAK COMPANY		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1 Nom		FRIOUR
Prénoms		Gérard, Amédé, Désiré
Adresse	Rue	Département Brevets CRT - Zone Industrielle
	Code postal et ville	17 111 0 2 CHALON -SUR-SAONE Cédex
Société d'appartenance (facultatif)		KODAK INDUSTRIE
2 Nom		EMONOT
Prénoms		Jérôme
Adresse	Rue	Département Brevets CRT - Zone Industrielle
	Code postal et ville	17 111 0 2 CHALON-SUR-SAONE Cédex
Société d'appartenance (facultatif)		KODAK INDUSTRIE
3 Nom		PONCELET
Prénoms		Olivier, Jean, Christian
Adresse	Rue	Département Brevets CRT - Zone Industrielle
	Code postal et ville	17 111 0 2 CHALON-SUR-SAONE Cédex
Société d'appartenance (facultatif)		KODAK INDUSTRIE
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivie du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
Chalon, le 4 novembre 2003 Anne-Claire HONORE - Mandataire 		



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11235*03

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2.../2...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 © W / 270501

Vos références pour ce dossier (facultatif)		86018
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0312 953
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
MATERIAU DESTINE A LA FORMATION D'IMAGES PAR IMPRESSION PAR JET D'ENCRE		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
EASTMAN KODAK COMPANY		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
<input checked="" type="checkbox"/> Nom Prénoms		CAMPBELL Bruce, Crinean
Adresse	Rue	Patent Department 343 State Street
	Code postal et ville	11111 ROCHESTER, New York 14650-2201 Etats-Unis d'Amérique
Société d'appartenance (facultatif)		EASTMAN KODAK COMPANY
<input checked="" type="checkbox"/> Nom Prénoms		LANEY Thomas, Miles
Adresse	Rue	Patent Department 343 State Street
	Code postal et ville	11111 ROCHESTER, New York 14650-2201, Etats-Unis d'Amérique
Société d'appartenance (facultatif)		EASTMAN KODAK COMPANY
<input checked="" type="checkbox"/> Nom Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	11111
Société d'appartenance (facultatif)		

Le ou la ou les inventeur(s) énuméré(s) ci-dessus déclare(nt) que l'invention décrite dans ce document est originale et n'a pas été divulguée, mis en vente ou mis à disposition dans le monde entier, dans les deux mois précédant la date de dépôt de ce document.

INPI - 113 - 270501

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.